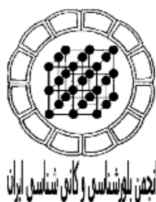
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۸، از صفحهٔ ۴۷۵ تا ۴۸۶



ساخت، مشخصه یابی و بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های نازک MoO_3

الهه قلعه قافی، محمدباقر رحمانی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۱۹)

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن (α-MoO_3) بر زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش اسپری پایرولیزیز لایه‌نشانی شد. از M ۰٫۰۵ آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات به عنوان پیش‌ماده و از آب مقطر به عنوان حلال استفاده گردید. اثر فشار گاز حامل طی افشاندن محلول بر ویژگی‌های ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی و حسگری گازی لایه‌ها بررسی شد. تحلیل الگوی پراش پرتو X (XRD) رشد ترجیحی در راستای [۰۲۰] و تشکیل فاز آلفای اکسید مولیبدن را نشان داد. شدیدترین قله ها در الگوی XRD نمونه تهیه شده در فشار bar ۲ دیده شد که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. افزون بر این، طیف رامان این نمونه نتایج XRD را تایید نمود. نتایج طیف سنجی UV-Vis نشان داد که نمونه تهیه شده با فشار گاز حاملbar ۱٫۸ بیشترین میزان جذب اپتیکی و کمترین گاف نواری (eV ۳٫۴۸ ~) را دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار لایه ای نمونه‌-ها را نشان داد. علاوه بر این، قطعات حسگر گازی بر پایه نمونه‌های تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل ساخته و عملکرد حسگری آن ها بررسی شد. نتایج نشان داد که دمای کار بهینه (یعنی کمترین دما با بیشترین پاسخ حسگری در غلظت مشخص ppm ۲۰۰ بخار اتانول) مقدار $^{\circ}C$ ۲۰۰ و مربوط به نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل bar ۱٫۸ است. همچنین بررسی اثر غلظت بخار اتانول در حضور این حسگر، افزایش حساسیت را به ترتیب از مقدار ۱٫۴۲ تا ۱۵٫۶۲ درصد برای غلظت بخار از ۱۰۰ تا ppm ۱۰۰۰ نشان داد.

واژه‌های کلیدی: *اکسید مولیبدن؛ اسپری پایرولیزیز؛ ویژگی ساختاری و نوری؛ میکروسکوپ الکترونی؛ حسگر گازی.*

مقدمه

همه صنایع به گونه‌ای بر محیط زیست اثر می‌گذارند. از مواد زائد صنعتی گازهای سمی مختلفی از جمله H_2، CO، بنزن، NH_3، NO_x و ترکیبات گوگرد منتشر می‌شود. از خودروها نیز گازهایی مانند H_2S آزاد می‌شود که هوا را آلوده می‌کنند. قرار گرفتن بدن انسان در معرض این گازهای خطرناک باعث تهوع، تنگی نفس، بیماری‌های مختلف و در بدترین حالت منجر به مرگ می‌شود [۱]. از این رو با توجه به آلودگی هوا توسط ترکیبات آلی فرار سمی و لزوم حفاظت از محیط زیست، آشکارسازی این گازها اهمیت به سزایی دارد.

نیمرساناهای اکسید فلزات واسطه (TMOS) به علت ساختار نواری الکترونی، ویژگی‌های فیزیکی و پایداری آنها در محیط‌های شیمیایی، به عنوان مواد قابل انعطاف به کار می‌روند و در کاربردهای مختلف مانند حسگرهای گازی، کاتالیزورهای با کارایی بالا، به عنوان الکترود فعال در باتری‌های قابل شارژ، قطعات الکتروکرومیک، پنجره‌های هوشمند و غیره مورد استفاده قرار می گیرند[۲].

حسگرهای گازی بر پایه نیمرسانای اکسید فلزی (MOS) با توجه به هزینه ساخت کم، پایداری بالا، ساخت آسان، اندازه کوچک، حساسیت بالا با زمان‌های پاسخ و بازیابی کم، مصرف کم انرژی و قابلیت تشخیص بسیاری از گازهای سمی توجه پژوهشگران را به خودجلب کرده‌اند [۳، ۴]. تا کنون، حسگرهای گازی MOS مانند SnO_2، ZnO، Fe_2O_3، MoO_3، In_2O_3، $LaFeO_3$ به طور گسترده برای تشخیص گاز

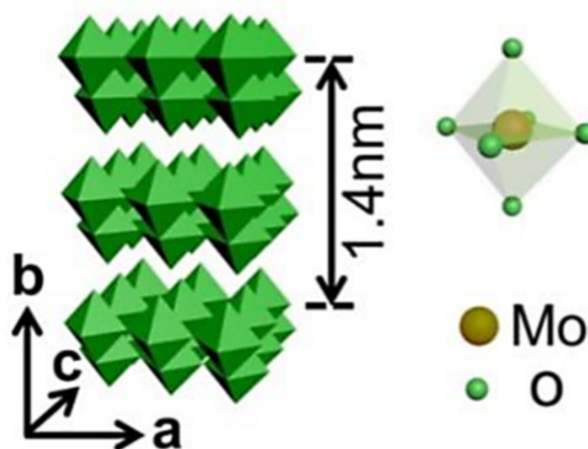
*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mbrahmani@yahoo.com

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

هدف در محیط زیست به کار رفته‌اند [۵]. در میان این اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن (MoO_3) به علت پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و گاف نواری پهن (بزرگتر از ۳ eV) به طور گسترده به عنوان ماده‌ی فعال برای کاتالیزوری، حسگرها، به عنوان الکترود در باتری‌ها، دستگاه‌های فتوولتایی، پنجره‌های الکتروکرومیک و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۶-۸]. اکسید مولیبدن به عنوان یک ماده حسگر برای تشخیص بخار اتانول، اکسیدهای نیتروژن، آمونیاک، سولفید هیدروژن، مونوکسید کربن، هیدروژن و تری متیل آمین و غیره به کار برده می‌شود. تا کنون برای بهبود عملکرد حسگری گازی MoO_3 در زمینه افزایش حساسیت، پایین آوردن دمای کار و گزینندگی بالا تلاش های بسیاری شده است [۳، ۴، ۹]. از جمله گازهای مهم اتانول (C_2H_5OH) است که به واسطه کاربرد های متنوع آن در پزشکی، بیمارستان ها، ایمنی ترافیکی، آزمایشگاه‌ها، نظارت بر محیط زیست و غیره به طور گسترده ای در حسگری گاز بررسی شده است. اتانول می‌تواند به عنوان یک حلال برای مواد قابل حل استفاده شود و مشخص شده است که نقش مهمی به عنوان جایگزینی برای سوخت های خودرو ایفا می‌کند. با این حال، اتانول سمی است و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض بخار اتانول می‌تواند باعث مشکلات سلامتی مانند سردرد، خواب آلودگی، سوزش پوست و چشم، تهوع، استفراغ و افسردگی عصبی شود. بنابراین، حساسیت بالا، پاسخ سریع و زمان بازیابی کوتاه و پایداری طولانی مدت از ویژگی‌های ضروری در حسگرهای گاز اتانول است [۳، ۱۰، ۱۱].

MoO_3 معمولا در فاز ترمودینامیکی پایدار α- MoO_3، فاز شبه پایدار β-MoO_3 و h-MoO_3 تشکیل می‌گردد [۱۲]. در میان آن‌ها، α-MoO_3 دارای ساختار بلوری لایه‌ای است و باعث پخش بهتر مولکول‌های گاز می‌شود. بنابراین، α-MoO_3 برای کاربرد در حسگری گازی مناسب‌تر است [۹]. α-MoO_3 با ساختارهای لایه ای از هشت وجهی‌های MoO_6ساخته شده است (شکل ۱). هشت وجهی‌های MoO_6 از به اشتراک‌گذاری گوشه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۱۰۰] و از به اشتراک‌گذاری لبه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۰۰۱] تشکیل می‌دهند . لایه‌ها توسط نیروهای ضعیف واندروالس در راستای [۰۱۰] با ضخامت ۰/۷ nm انباشته شده اند [۷].

لیو و همکاران ویژگی‌های حسگری گازی اتانول توسط میکروسیم‌های اکسید مولیبدن را بررسی کردند [۳]. در آن پژوهش برای ساخت یک حسگر، میکروسیم‌ها در ترپینول ($C_{10}H_{18}O$) پراکنده شدند و سپس ماده آبکی به دست آمده بر لوله آلومینا برای تشکیل یک لایه حساس نهشته شد، سپس لایه حسگر در دمای ۶۰ ^oC خشک شد. سرانجام سیم Ni-Cr برای گرمایش به داخل لوله وارد شد و حسگر به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ ^oC قرار گرفت. حسگر در معرض گاز اتانول در گستره دمایی ۲۷۳ تا ۳۸۰^oC قرار داده شد. حد تشخیص گاز اتانول ۵ ppm است و دیده شده است که پاسخ حسگر با افزایش غلظت گاز هدف افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار پاسخ با دمای کار ۳۳۲ ^oC به دست می‌آید. حساسیت مربوط به ۵، ۱۰۰و ۵۰۰ ppm اتانول به ترتیب ۱/۳۵، ۴/۷۴ و ۸/۲۴ بدست آمد [۳].



شکل۱ طرحی از ساختار بلوری α-MoO_3 [۷].

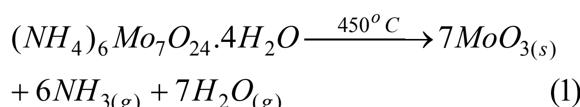
[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

لایه‌های نازک α-MoO_3 با روش‌های مختلفی از جمله تبخیر گرمایی، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، لیزر پالتی، سل ژل و اسپری پایرولیزیز تهیه می‌شوند [۱۳]. در این پژوهش، روش اسپری پایرولیزیز به دلیل مزیت‌هایی مانند مقرون به صرفه بودن، عدم نیاز به خلأ و پوشش دهی یکنواخت و با کیفیت بالا برای سنتز اکسید مولیبدن انتخاب شد [۱۴]. با استفاده از این روش لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بر زیرلایه‌های شیشه با فشارهای مختلف گاز حامل لایه‌نشانی شد و با ساخت قطعه حسگر، حساسیت گازی نمونه‌ها به غلظت‌های مختلف بخار اتانول بررسی گردید.

روش آماده سازی و بررسی نمونه‌ها

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات، $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$، که در آب سه بار تقطیر به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود، استفاده شد. چهار نمونه با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸, ۲, ۲/۲, ۲/۵ bar) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2، SMP2.5 نام‌گذاری شدند. دمای زیرلایه برای هر چهار نمونه ۴۵۰°C بود.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها توسط تحلیل الگوی پراش پرتوی X با دستگاه XRD مدل Unisance S300 با طول موج 1/54056 Å در گستره زاویه ای $2\theta = 10 - 80^\circ$ و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-LMU بررسی شد. طیف رامان نمونه ها نیز با استفاده از دستگاهAvantes Raman-532-M بدست آمد. برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه ها در گستره طول موجی ۳۰۰ – ۱۱۰۰ nm از دستگاه طیف نگار Shimadzu UV-Vis 1800 استفاده شد. تاثیر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و حسگری گازی نمونه‌ها بررسی شد. برخی از پارامترهای مهم لایه‌نشانی در جدول ۱ آمده است. اکسید مولیبدن براساس واکنش‌کلی زیر تشکیل می‌شود [۱۵]:



$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O \xrightarrow{450^oC} 7MoO_{3(s)} + 6NH_{3(g)} + 7H_2O_{(g)} \quad (1)$$

بحث و بررسی

ویژگی های ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های با مقادیر مختلف فشار گاز حامل در شکل ۲ نشان داده شده است. دیده می‌شود که همه نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی α-MoO_3 و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند، که با کارت JCPDS شماره 005-0508) و کارهای دیگران نیز [۱۲] همخوانی دارد. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی [۰۲۰]، [۰۴۰] و [۰۶۰] تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین شدیدتر بودن پراش از صفحات (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نسبت به صفحات (۱۱۰) و (۰۲۱) اشاره به رشد دو بعدی بلورها دارد.

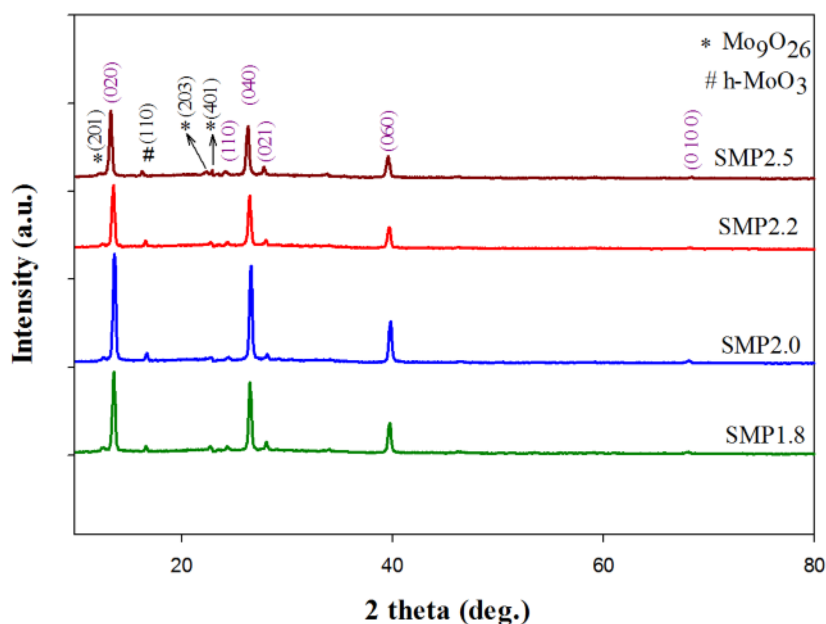
قله‌های پراشی (0k0) شدیدتر، نشان دهنده از بین رفتن مولکول‌ها و یون‌ها بین لایه‌ها و در نتیجه انتقال سریع الکترون بوسیله مولکول‌های جذب شده بر سطح حسگر است [۴، ۱۶]. دیده می‌شود که شدت قله‌ها در نمونه با فشار ۲ bar بیشتر است، که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. در همه نمونه‌ها، راستای آسان رشد راستای [۰۲۰] است. قله‌های کوچک دیگری نیز در الگوی XRD دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به وجود اکسید مولیبدن Mo_9O_{26} با کارت JCPDS، (01-077-0046) و فاز ششگوشی MoO_3(h-MoO_3) با کارت شماره (00-021-0569) باشد. با این حال، چنان که دیده می‌شود، شدت قله‌های مربوط به فاز α-MoO_3 بیشتر است. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش (ε) در لایه‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال [۱۷، ۱۸]:

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (۲)$$

جدول۱ پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی لایه نازک α-MoO_3 در فشارهای مختلف گاز حامل

آهنگ اسپری	۵ mL /min
غلظت محلول	۰/۰۵ M
حجم محلول	۵۰ mL
ارتفاع نازل	۳۵ cm
فشار	۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

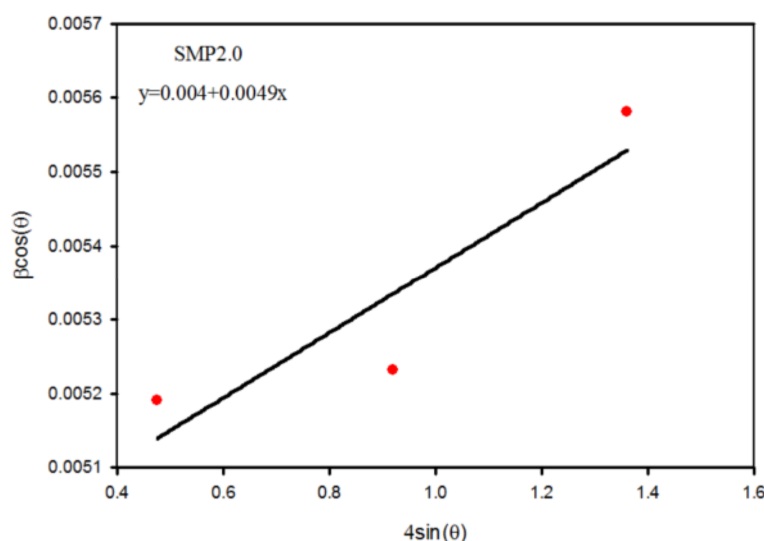


شکل۲ الگوی XRD مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (bar ۱٫۸, ۲, ۲٫۲, ۲٫۵).

و با رسم منحنی $\beta cos\theta$ بر حسب $۴sin\theta$ و برازش خط منحنی برای سه قله پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه β پهنای قله در نیم بیشینه، λ طول موج پرتو X فرودی، D اندازه متوسط بلورک ها، θ زاویه براگ و ε کرنش است. نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه SMP2.0 در شکل ۳ نشان داده شده است. کرنش بدست آمده برای همه نمونه‌ها مثبت است، که نشان دهنده کرنش از نوع کششی است. چنان که دیده می‌شود اندازه بلورک‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲٫۲ bar کاهش و سپس با رسیدن به فشار ۲٫۵ bar افزایش یافته است. تغییرات اندازه بلورک‌ها با تغییرات کرنش همخوانی دارد. بنابراین تغییر در اندازه بلورک‌ها را می توان به تغییر در کرنش نسبت داد.

جدول۲ اندازه بلورک و کرنش لایه‌های نازکα-MoO_3 تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲٫۰، ۲٫۲ و ۲٫۵ bar)

نمونه	SMP1.8	SMP2.0	SMP2.2	SMP2.5
(nm)D	۲۸٫۸۸	۲۸٫۲۹	۲۸٫۲۹	۲۹٫۵۰
$(\times 10^{-3})\varepsilon$	۰٫۵	۰٫۴	۰٫۶	۱



شکل۳ نمودار ویلیامسون-هال نمونه SMP2.0 تهیه شده در فشار گاز حامل ۲ بار

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

تنش‌ها یکی از مهمترین عوامل نامطلوب هستند که بر ویژگی‌های ساختاری و عدم سازگاری هندسی در مرز بین شبکه‌های بلوری لایه‌ها و زیرلایه‌ها اثر می‌گذارد. کرنش‌ها به دلیل این تنش‌ها در لایه گسترش می‌یابند. وجود کرنش داخلی می‌تواند عاملی برای تشکیل مراکز نقص باشد.کاهش اندازه بلورک می‌تواند مربوط به افزایش کرنش باشد [۱۹]. پارامترهای شبکه a ,b ,c مربوط به فاز راستگوشی با استفاده از رابطه زیر [۲۰] محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است:

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \qquad (۳)$$

(h k l) شاخص‌های میلر صفحات بازتابنده در طیف پراش و $d_{hk\ell}$ فاصله صفحات دسته صفحه (hkl) هستند.

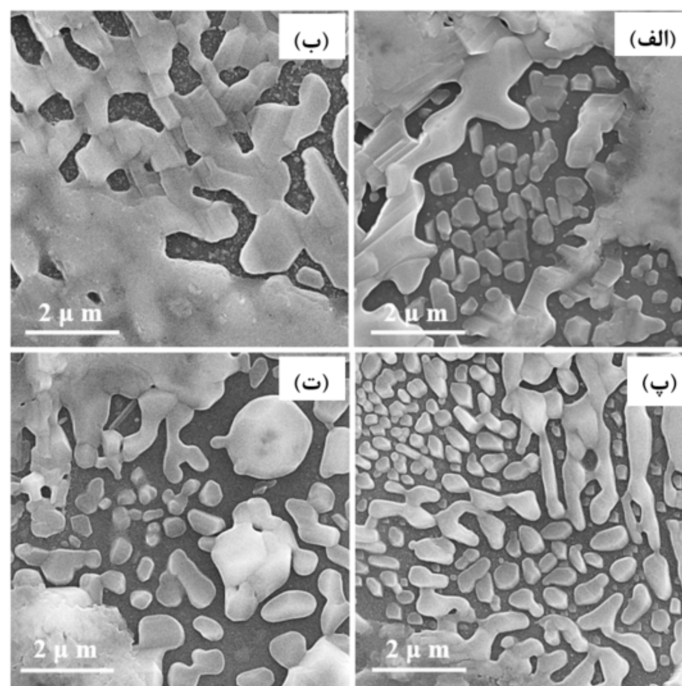
کرنش در نمونه SMP2.0 نسبت به نمونه SMP1.8 کاهش یافته است؛ بنابراین به دلیل کاهش کرنش کششی ثابت شبکه آن کاهش یافته و سپس با افزایش کرنش کششی در نمونه‌های SMP2.2 و SMP2.5 ثابت شبکه آن افزایش یافته است.

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور بررسی ریختار سطح نمونه‌ها از تصاویر SEM (شکل ۴) آن‌ها استفاده شد. دیده شد که نمونه‌ها از دانه‌های بهم چسبیده تشکیل شده‌اند. لایه‌ای بودن نمونه‌ها در تصاویر SEM در مقیاس ۲ μm مشخص است که نتایج پراش پرتو X مبنی بر تشکیل فاز α-MoO_3 را تایید می کند.

جدول۳ پارامترهای شبکه بلوری لایه‌های نازک α-MoO_3 تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲٫۰، ۲٫۲ و ۲٫۵ bar).

c (Å)	b (Å)	a (Å)	d_{hkl}	2θ	(hkl)	نمونه
	۱۳٫۰۱۶		۶٫۵۰۸	۱۳٫۵۹۴	(۰۲۰)	
		۳٫۸۰۴	۳٫۶۵۱	۲۴٫۳۱۲	(۱۱۰)	SMP1.8
۳٫۶۲۸			۳٫۱۶۹	۲۸٫۰۶۰	(۰۲۱)	
	۱۲٫۹۶۴		۶٫۴۸۲	۱۳٫۶۵۳	(۰۲۰)	
		۳٫۷۹۴	۳٫۶۴۲	۲۴٫۴۲۱	(۱۱۰)	SMP2.0
۳٫۶۳۶			۳٫۱۷۲	۲۸٫۱۱۹	(۰۲۱)	
	۱۳٫۰۶۶		۶٫۵۳۳	۱۳٫۵۴۴	(۰۲۰)	
		۳٫۸۰۴	۳٫۶۵۴	۲۴٫۳۴۲	(۱۱۰)	SMP2.2
۳٫۶۵۱			۳٫۱۸۵	۲۷٫۹۹۱	(۰۲۱)	
	۱۳٫۳۰۳		۶٫۶۵۱	۱۳٫۳۰۱	(۰۲۰)	
		۳٫۸۲۳	۳٫۶۷۵	۲۴٫۱۹۴	(۱۱۰)	SMP2.5
۳٫۶۵۶			۳٫۲۰۴	۲۷٫۸۲۰	(۰۲۱)	



شکل۴ تصاویر SEM نمونه‌های (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0، (پ) SMP2.2 و (ت) SMP2.5

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

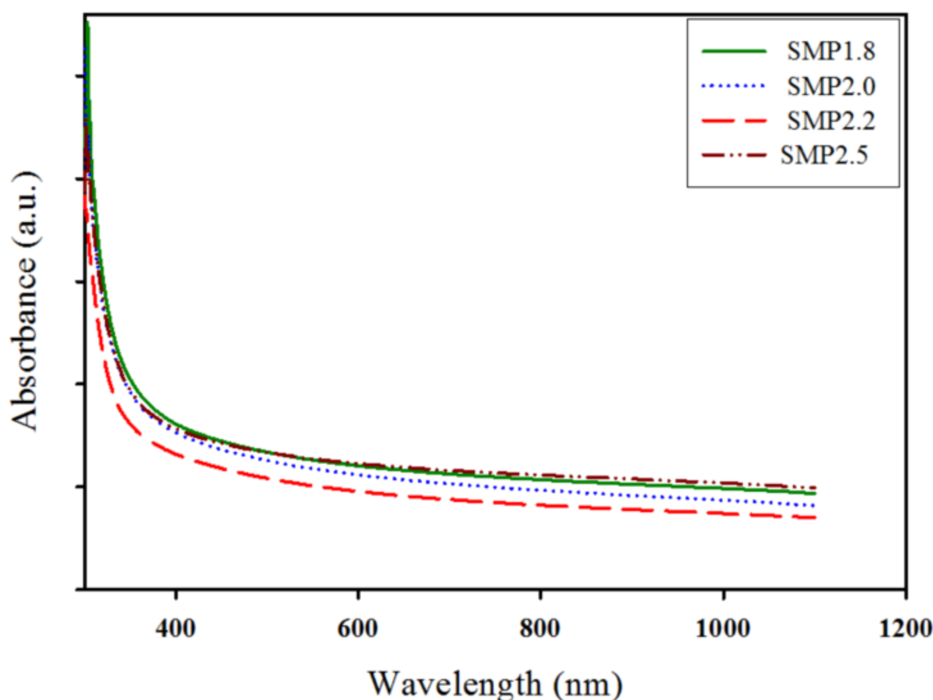
ویژگی‌های نوری

شکل ۵ جذب اپتیکی (α) به دست آمده از طیف سنج نوری UV-Vis را در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تهی‌جاهای اکسیژن در مواد باشد [۲۱]. میزان جذب تا فشار ۲/۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان با چند پارامتر وابسته به شرایط آماده‌سازی مانند تبلور، زبری و نقص‌ها توضیح داد [۲۲].

مقدار گاف انرژی (E_g) مربوط به گذار مستقیم می‌تواند توسط رابطه زیر محاسبه شود [۲۳]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A_n (h\nu - E_g) \qquad A{:}cte \qquad (۴)$$

گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. دیده می‌شود که نخست با افزایش فشار گاز حامل از ۱/۸ تا ۲/۲ bar، گاف انرژی افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند مربوط به پر شدن جزئی حفره‌های اکسیژن باشد. سپس با رسیدن فشار گاز حامل به ۲/۵ bar گاف انرژی تا ۳/۵۳ eV کاهش می‌یابد، کاهش گاف انرژی می‌تواند به این دلیل باشد که حفره‌های اکسیژن می‌توانند یک یا دو الکترون بگیرند، در نتیجه حفره‌های اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند [۲۲، ۲۴].



شکل۵ (الف): نمودار جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸, ۲, ۲/۲, ۲/۵ bar)

جدول ۴ مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک MoO_3 تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar).

نمونه	گاف انرژی (eV)
SMP1.8	۳/۴۸
SMP2.0	۳/۵۴
SMP2.2	۳/۶۶
SMP2.5	۳/۵۳

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

طیف رامان

طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، طیف رامان از قله‌های واقع در ۱۲۰، ۱۵۳، ۲۱۳، ۲۴۲، ۲۸۵، ۳۳۵، ۳۷۲، ۴۴۵، ۴۷۵، ۵۴۵، ۷۴۸، ۸۱۸، ۸۹۸، ۹۶۶ و $995\ cm^{-1}$ تشکیل شده است. تیز بودن قله‌ها نشان می‌دهد که حالت‌های ارتعاشی ناشی از ساختار بسیار منظم است.

قله موجود در حدود $995\ cm^{-1}$ می‌تواند به حالت کششی اکسیژن واقع در نوک هشت‌وجهی MoO_6 (Mo^{6+}=O) در راستای محور b، در واقع اکسیژنی که بین هشت وجهی های MoO_6 به اشتراک گذاشته نشده است، اختصاص داده شود. این قله برای MoO_3 چند لایه نسبتا ضعیف است. قله موجود در حدود $818\ cm^{-1}$ به حالت کششی اکسیژن واقع در بین دو اتم Mo همسایه (Mo2–O) در راستای محور a نسبت داده می‌شود که از به اشتراک گذاری گوشه‌ای اکسیژن مشترک در دو هشت‌وجهی نتیجه می‌شود. این قله برای MoO_3 چند لایه نسبتا قوی است [۶، ۲۰].

قله‌های حالت خمشی/کششی نامتقارن O–Mo–O در $475\ cm^{-1}$، حالت‌های برشی و خمشی O–Mo–O به ترتیب در $372\ cm^{-1}$ و حدود $335\ cm^{-1}$ ، حالت جنبشی و پیچشی O=Mo=O به ترتیب در حدود $285\ cm^{-1}$ و $242\ cm^{-1}$ ظاهر شده‌اند. موقعیت قله‌ها با گزارش‌های دیگران برای فاز بلوری α-MoO_3 همخوانی خوبی دارند. جابجایی‌های جزئی در موقعیت قله‌ها در طیف رامان دیده می‌شود. که می‌تواند به دلیل تغییرات در ثابت نیروی پیوندها باشد. ثابت نیروی بزرگتر منجر به جابجایی مثبت در موقعیت قله‌ها و ثابت نیروی کوچکتر منجر به جابجایی منفی در جایگاه آنها می‌شود [۲۰] .

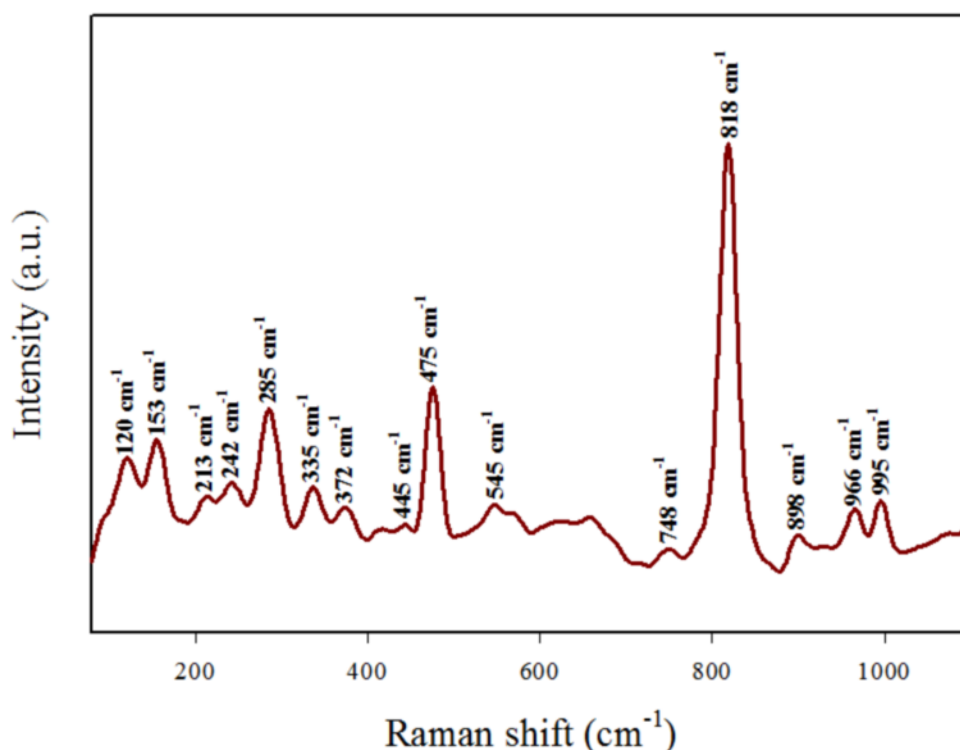
ویژگی های حسگری گازی

در مشخصه‌یابی بر پایه اندازه‌گیری مقاومت و جریان الکتریکی نخست لایه نازک اکسید فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکترود متصل می‌شود. شکل ۷ طرحواره‌ای از قطعه حسگری ساخته شده از α-MoO_3 را نشان می‌دهد.

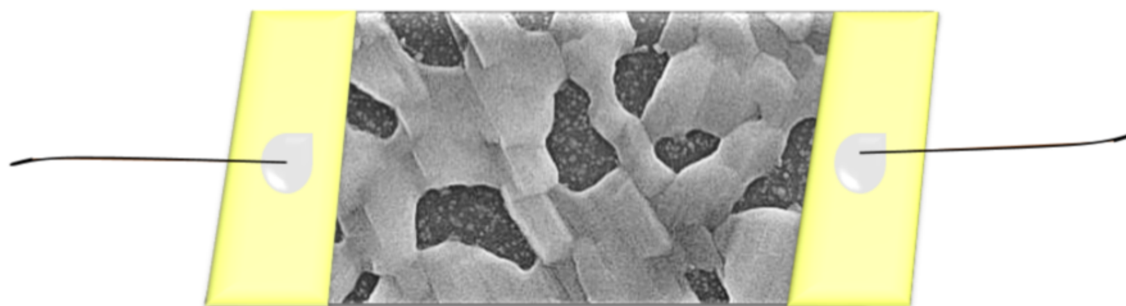
پاسخ گازی لایه‌های MoO_3 با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۲]:

$$S(\%) = (R_a - R_g)/R_a \times 100 \quad (5)$$

که R_a مقاومت لایه MoO_3 در حضور هوا و R_g مقاومت آن در حضور گاز اتانول است.



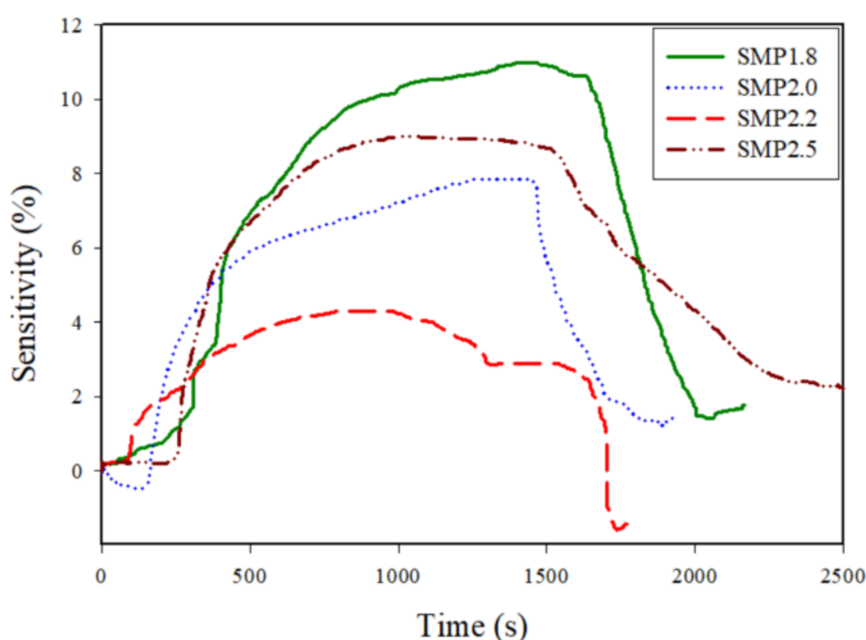
شکل۶ طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق



شکل ۷ طرحواره قطعه حسگری ساخته شده با استفاده از لایه‌های نازک α-MoO_3

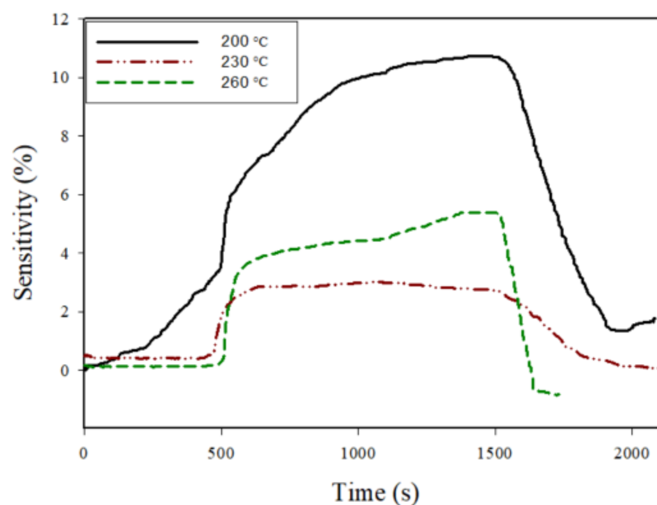
شکل ۸ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ppm ۲۰۰ اتانول در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ برای نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 است. بیشینه پاسخ حسگر در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ مربوط به نمونه SMP1.8 است که می‌تواند به دلیل زبری نسبتا بالای سطح و در نتیجه ناحیه سطحی بیشتر باشد که جایگاه‌های بیشتری را برای جذب مولکول‌های اتانول فراهم می‌کند. روشن است که در ناحیه سطحی، برهمکنش بین مولکول‌های گاز جذب شده و سطح حسگر قوی‌تر و در نتیجه پاسخ گازی بیشتر است [۲۵]. همچنین وجود حفره‌های اکسیژن می‌تواند گاف نواری را کاهش دهد و سرانجام منجر به افزایش انتقال الکترون و بهبود حسگری گازی شود. در اینجا نیز نمونه SMP1.8 با کمترین گاف نواری دارای بیشترین میزان حساسیت و نمونه SMP2.2 با بیشترین گاف نواری دارای کمترین حساسیت است [۲۴].

دمای کار به دلیل آنکه بر تحرک الکترونی و رسانندگی الکتریکی مواد اثر می‌گذارد یکی از عوامل مهم در پاسخ حسگرهای گازی بر پایه نیمرساناهای اکسید فلزی است. بنابراین به منظور به دست آوردن دمای بهینه حسگری، پاسخ نمونه نسبت به بخار اتانول در دماهای مختلف و در حضور ppm ۲۰۰ بخار اتانول اندازه گیری شد. شکل ۹ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ppm ۲۰۰ اتانول در دماهای مختلف را برای نمونه SMP1.8 نشان می‌دهد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ رخ می‌دهد، بنابراین دمای بهینه حسگری برای نمونه SMP1.8 برابر با $^{\circ}C$ ۲۰۰ است.



شکل ۸ تغییرات زمانی حساسیت نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2 نسبت به ppm ۲۰۰ اتانول در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰.

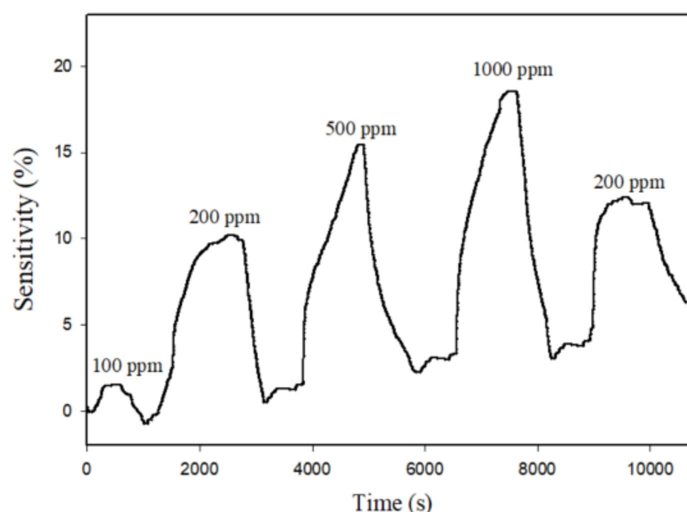
[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]



شکل۹ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8برای ppm ۲۰۰ اتانول در دماهای مختلف.

چنان که دیده می‌شود حساسیت نسبت به گاز اتانول با افزایش دما کاهش یافته است. ممکن است افزایش دما اکسیژن جذب شده بر سطح را کاهش دهد بنابراین اکسیژن‌های جذب شده به اندازه کافی وجود ندارند تا با مولکول های گاز واکنش دهند و در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است. همچنین افزایش دما می‌تواند باعث افزایش میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به میزان انتشار مولکول‌های گاز شود، و در نتیجه باعث کاهش جایگاه‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود [۴، ۱۱]. نمودار تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ppm ۱۰۰۰ در دمای بهینه حسگری ˚C ۲۰۰ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ppm، از آنجا که سطح بیشتری توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر سطح لایه و درنتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد [۴]. زمان پاسخ و بازیابی حسگر گازی از پارامترهای مهم در زمینه تشخیص گاز است. زمان پاسخ به عنوان زمانی که مقاومت اکسید نیمرسانا به ۹۰ درصد مقاومت نهایی (مقدار اشباع) می‌رسد و زمان بازیابی به عنوان زمان لازم برای بازیابی ۹۰ درصد مقاومت اولیه تعریف می‌شود [۲۵].

حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP1.8 در دمای بهینه حسگری ˚C ۲۰۰ برای غلظت‌های متفاوت بخار اتانول در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با قرار گرفتن ناحیه سطحی حسگر در معرض بخار اتانول در دمای بهینه حسگری ˚C ۲۰۰، پاسخ گاز با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ppm از ۱٫۴۲ به ۱۵٫۶۲ ٪ افزایش یافته است.



شکل۱۰ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت های مختلف گاز اتانول

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

جدول۵ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای بهینه حسگری ۲۰۰ $^{\circ}C$

غلظت (ppm)	حساسیت (٪)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
۱۰۰	۱٫۴۲	۲۶۱	۴۸۹
۲۰۰	۹٫۵۵	۱۰۱۹	۵۱۹
۵۰۰	۱۴٫۱۳	۱۰۲۲	۸۳۴
۱۰۰۰	۱۵٫۶۲	۱۰۳۵	۷۷۰

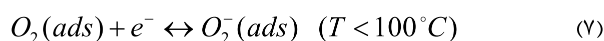
مقدار گاز قابل دسترس روی سطح، بر فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ اثر دارد بنابراین چنان که دیده می‌شود زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. زمان بازیابی طولانی مدت ممکن است به دلیل ساختار متخلخل باشد که سرعت تخلیه گاز تشخیصی را کاهش می‌دهد [۱۱].

سازوکار حسگری گاز

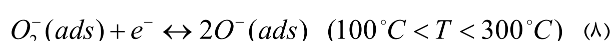
MoO_3 یک نیمرسانای نوع n است که در آن حامل‌های اکثریت الکترون‌ها هستند. بدین ترتیب مقاومت مواد حساس، به تراکم الکترون‌ها وابسته است. هنگامی که حسگر در هوا نگه داشته می‌شود، مولکول‌های اکسیژن در سطح حسگر جذب می‌شوند و الکترون‌ها را از نوار رسانش به دام می‌اندازد. این امر منجر به یک خمش نواری و یک ناحیه تهی از الکترون در ناحیه سطحی حسگر می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل را افزایش می‌دهد و پس از آن مقاومت حسگر افزایش می‌یابد. ناحیه تهی از الکترون به اصطلاح لایه‌ی بار فضایی نامیده می‌شود که ضخامت آن برابر با طول ناحیه خمش نواری است. با این حال در محیط گاز کاهنده، گاز کاهنده توسط اکسیژن جذب شده اکسید می‌شود و منجر به آزاد شدن الکترون و برگرداندن آن به نوار رسانش می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل و طول لایه بار فضایی کاهش یافته و بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد [۳، ۹]. شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار واکنش در حسگر پس از جذب اکسیژن و گاز هدف را نشان می‌دهد. چگونگی جذب مولکول اکسیژن در سطح حسگر در دماهای مختلف و واکنش بین گاز هدف و سطح حسگر [۳، ۲۶] به صورت زیر است:



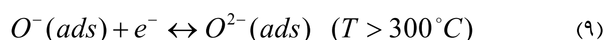
$$O_2(gas) \leftrightarrow O_2(ads) \quad (۶)$$



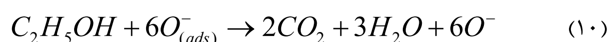
$$O_2(ads) + e^- \leftrightarrow O_2^-(ads) \quad (T < 100^{\circ}C) \quad (۷)$$



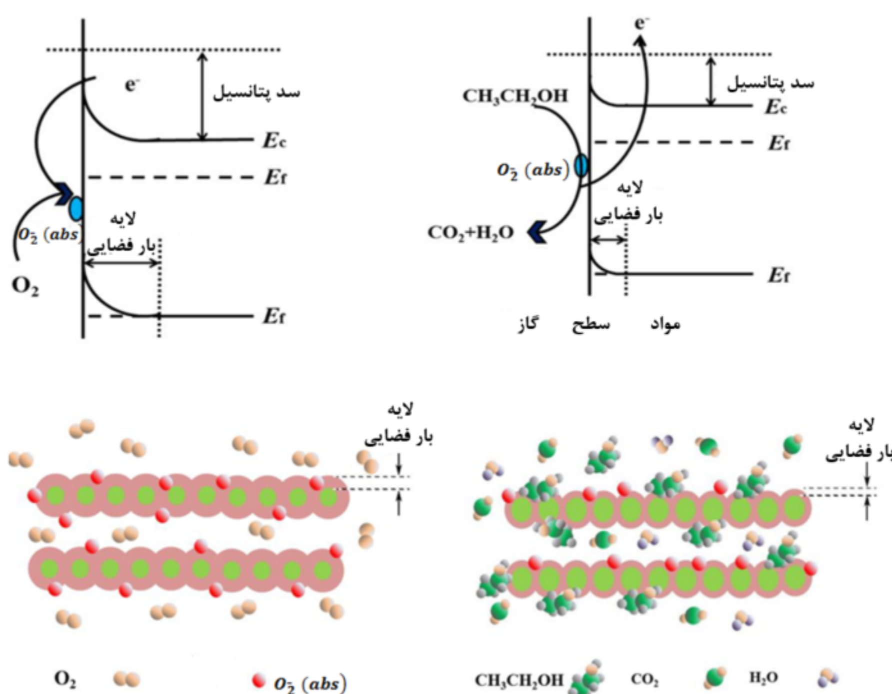
$$O_2^-(ads) + e^- \leftrightarrow 2O^-(ads) \quad (100^{\circ}C < T < 300^{\circ}C) \quad (۸)$$



$$O^-(ads) + e^- \leftrightarrow O^{2-}(ads) \quad (T > 300^{\circ}C) \quad (۹)$$



$$C_2H_5OH + 6O^-_{(ads)} \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 6O^- \quad (۱۰)$$



شکل۱۱ طرحواره سازوکار واکنش در حسگر برای (الف) اتانول و (ب) هوا [۱۱].

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

برداشت

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن (MoO_3) با فشارهای مختلف گاز حامل به روش افشانه پایرولیزیز بر زیر لایه‌های شیشه لایه‌نشانی شدند و اثر افزایش فشار گاز حامل بر نمونه‌ها بررسی گردید. نتایج تحلیل طیف UV-Vis آنها نشان داد که میزان جذب نور تا فشار ۲/۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. گاف نواری نمونه‌ها نیز تا فشار ۲/۲ bar افزایش و سپس کاهش می‌یابد که این می تواند به حفره‌های اکسیژن مربوط باشد. با بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها دیده شد که نمونه با فشار ۲ bar شدیدترین قله‌ها را دارد و کیفیت بلوری بهتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین متوسط اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲/۲ bar کاهش و سپس با افزایش بیشتر فشار گاز تا ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. نتایج اندازه گیری‌های حسگری بخار اتانول نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل ۱/۸ bar دارای بیشینه پاسخ به ازای ۲۰۰ ppm گاز اتانول است. دمای بهینه حسگری برای این نمونه ۲۰۰ $^{\circ}C$ بدست آمد. همچنین با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. به این ترتیب، می توان با بهینه سازی شرایط رشد، از قطعه حسگری ساخته شده از اکسید مولیبدن به عنوان یک حسگر بخار اتانول استفاده نمود.

مراجع

[1] Qadri MU., *"Tungsten oxide nanostructures and thin films for optical gas sensors*", Universitat Rovira i Virgili; 2014.

[2] Liu Y., Feng P., Wang Z., Jiao X., Akhtar F., *"Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of MoO_3 Nanoplates"*, Scientific Reports 7 (2017) 1-12.

[3] Liu Y., Yang S., Lu Y., Podval'naya NyV., Chen W., Zakharova GS., *"Hydrothermal synthesis of h-MoO_3 microrods and their gas sensing properties to ethanol",* Applied Surface Science 359 (2015) 114-9.

[4] Mane AA., Moholkar AV., *"Orthorhombic MoO_3 nanobelts based NO2 gas sensor",* Applied Surface Science 405 (2017) 427-40.

[5] Li Z., Song P., Yang Z., Wang Q., *"In situ formation of one-dimensional $CoMoO_4/MoO_3$ heterojunction as an effective trimethylamine gas sensor",* Ceramics International 44 (2018) 3364-3370.

[6] Cai L., McClellan CJ., Koh AL., Li H., Yalon E., Pop E., Zheng X., *"Rapid Flame Synthesis of Atomically Thin MoO_3 down to Monolayer Thickness for Effective Hole Doping of WSe_2",* Nano Letters 17 (2017) 3854-3861.

[7] Wang Y., He R., Su M., Xie W., *"Synthesis of the few layered two-dimensional molybdenum oxide atomic crystal. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering",* IOP Publishing 167 (2017). 12020-12027.

[8] Wang Z., Madhavi S., Lou XW., *"Ultralong α-MoO_3 nanobelts: synthesis and effect of binder choice on their lithium storage properties",* The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 12508-12513.

[9] Sui L., Zhang X., Cheng X., Wang P., Xu Y., Gao S., Zhao H., Huo L., *"Au-Loaded Hierarchical MoO_3 Hollow Spheres with Enhanced Gas-Sensing Performance for the Detection of BTX (Benzene, Toluene, And Xylene) And the Sensing Mechanism",* ACS applied materials & interfaces 9 (2017) 1661-1670.

[10] Chiu H-C., Yeh C-S., *"Hydrothermal synthesis of SnO_2 nanoparticles and their gas-sensing of alcohol",* The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 7256-7259.

[11] Wang Y., Liu C., Wang L., Liu J., Zhang B., Gao Y., Sun P., Sun Y., Zhang T., Lu G., *"Horseshoe-shaped SnO_2 with annulus-like mesoporous for ethanol gas sensing application",* Sensors and Actuators B: Chemical 240 (2017) 1321-1329.

[12] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., *"synthesis and ethanol sensing characteristics of nanostructured MoO3: Zn thin films",* Surface Review and Letters 25 (2018) 1850046.

[13] Rahmani MB., Keshmiri SH., Yu J., Sadek AZ., Al-Mashat L., Moafi A., Latham K., Li Y. X., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K., *"Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO_3",* Sensors and Actuators B: Chemical 145 (2010) 13-19.

[14] Filipovic L., Selberherr S., Mutinati GC., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F., *"Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques",* Microelectronic Engineering 117 (2014) 57-66.

[15] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., *"Thin film growth and Zn doping of h-MoO_3 hexagonal rods by hydrothermal technique",* Modern Physics Letters B 30 (2016) 1650424.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.2.475]

[16] Li T., Zeng W., Zhang Y., Hussain S., *"Nanobelt-assembled nest-like MoO_3 hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties",* Materials Letters 160 (2015) 476-479.
[17] Hosseinpour R, Izadifard M, Ghazi M., *"Study of Structural and Optical Properties of Cu2ZnSnS4 Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel.",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.
[18] Noori MS., Kompani A., Khorrami G., Korsand Zak A., *"The Effect of calcination temperature on the structure properties of ZrO2 nanoparticles synthesized by modified sol gel ingelatin media",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 779-788.
[19] Khalate S., Kate R., Pathan H., Deokate R., *"Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α-MoO_3) thin films",* Journal of Solid State Electrochemistry (2017) 1-10.
[20] Jadkar V., Pawbake A., Waykar RV Jadhavar A., Mayabadi A., Date A., Late D., Pathan H., Gosavi S., Jadkar S., *"Synthesis of orthorhombic-molybdenum trioxide (α-MoO_3) thin films by hot wire-CVD and investigations of its humidity sensing properties",* Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2017) 1-7.
[21] Martínez HM., Torres J., López-Carreño LD., Rodríguez-García ME., *"The Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO_3 Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis",* Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 26 (2012) 2485 2488.
[22] Bouzidi A., Benramdane N., Tabet-Derraz H., Mathieu C., Khelifa B., Desfeux R., *"Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO_3 thin films prepared by spray pyrolysis technique",* Materials Science and Engineering: B 97 (2003) 5-8.
[23] Hamze Saravi SM., Esmaeili Ghodsi F., *"Investigation of the effect of drying method on the optical properties of nanostructured nickel oxide thin films"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2014) 207-216
[24] Yang S., Liu Y., Chen T., Jin W., Yang T., Cao M., Liu S., Zhou J., Zakharova G., Chen W., *"Zn doped MoO_3 nanobelts and the enhanced gas sensing properties to ethanol",* Applied Surface Science 393 (2017) 377-384.
[25] Bulakhe R., Lokhande C., *"Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Use in liquefied petroleum gas sensor",* Sensors and Actuators B: Chemical 200 (2014) 245-250.
[26] Rabiei F., Izadifard M., Ghazi M., *"Investigation of sensing properties of cobalt doped nickel-ferrite nanostructures synthesized by microwave method",* Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2016)689-698.